

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 B 15-06

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 J 5-00

A 22 C 13-00

DEUTSCHES



PATENTAMT

= 73/4089  
nur DE

DT 23 62 606 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 23 62 606

⑫

Aktenzeichen:

P 23 62 606.4

⑬

Anmeldetag:

17. 12. 73

⑭

Offenlegungstag:

10. 7. 75

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉔

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines weichgemachten Formkörpers auf Basis von Cellulosederivaten

㉕

Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt

㉖

Erfinder:

Hammer, Klaus-Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6501 Finthen;  
Klendauer, Wolfgang, Dr., 6200 Wiesbaden

DT 23 62 606 A1

2362606

Beschreibung  
zur Anmeldung der  
KALLE AKTIENGESELLSCHAFT  
Wiesbaden-Biebrich  
für ein Patent auf

Verfahren zur Herstellung eines weichgemachten Formkörners  
auf Basis von Cellulosederivaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines  
weichgemachten Formkörpers auf Basis von Cellulosederivaten.

Ferner betrifft die Erfindung einen Formkörper, insbesondere einen Schlauch, auf Basis weichgemachter Cellulosederivate; der Schlauch ist insbesondere geeignet zur Verwendung als synthetische Wursthülle.

Es ist bekannt, daß Formkörper aus Cellulosehydrat während ihrer Lagerung mehr und mehr verspröden und verhärten.

Diese Erscheinung ist bekanntlich auf einen im Cellulosehydratformkörper allmählich vor sich gehenden Kristalli-

sationsprozeß zurückzuführen, wobei es im Cellulosehydratgefüge zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülketten und damit zur Annäherung und räumlichen Fixierung derselben kommt.

Der genannte Kristallisations- und Strukturveränderungsprozeß hat eine zeitlich fortschreitende Verminderung bestimmter physikalischer Eigenschaften, insbesondere der Dehnung, der Festigkeit und des Quellwertes der Formkörper zur Folge; desgleichen bedingt er die Schrumpfung des Formkörpers.

Es sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, um dem in Formkörpern aus Cellulosehydrat allmählich vor sich gehenden Strukturveränderungsprozeß und der damit einhergehenden nachteiligen Versprödung der Formkörper entgegenzuwirken.

So ist es bekannt, Formkörper aus Cellulosehydrat im Verlaufe ihres Herstellungsprozesses durch flüssige Bäder zu führen, die Weichmacher, wie beispielsweise Glycerin, Glykol oder Polyglykol oder dergleichen, enthalten. Durch die Inkorporation des Weichmachers in den Formkörper wird

zwar dessen Weichheit und Griffigkeit wesentlich verbessert, gleichzeitig werden jedoch seine Festigkeitswerte, insbesondere bei Einverleibung größerer Weichmachermengen, in unerwünschter Weise herabgesetzt.

Die nach bekannten Verfahren hergestellten, weichgemachten Formkörper aus Cellulosehydrat verspröden trotzdem während längerer Lagerzeit, da die vorgenannten Weichmacher die Tendenz haben, aus dem Formkörper zu migrieren. In den nach bekannten Verfahren hergestellten Formkörpern sind die genannten Weichmacher nämlich nicht durch chemische Bindung an Cellulosehydratmoleküle gebunden, sondern nur durch zwischenmolekulare Kräfte.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines weichgemachten Formkörpers auf Basis von Cellulosederivaten vorzuschlagen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist und mit Hilfe dessen es in einfacher Weise möglich ist, weichgemachte Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten herzustellen, die auch nach längerer Lagerzeit nicht verspröden und auch nach längerer Lager- oder Gebrauchsdauer Dehnungs- und Reißfestigkeitsdaten sowie Quellwerte aufweisen, die sie für den bestimmungsgemäßen Gebrauch geeignet machen.

Unter Formkörpern sollen im Rahmen der Erfindungsbeschreibung Fäden, Folien, insbesondere jedoch Schläuche verstanden werden.

Die Erfindung betrifft ferner durch chemische Mittel weichgemachte Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten, insbesondere Schläuche, die vorteilhaft als künstliche Wursthüllen verwendet werden.

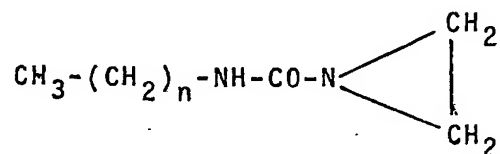
Die Begriffe "Schlauch auf Basis von Cellulosederivaten" bzw. "schlauchförmige synthetische Wursthülle auf Basis von Cellulosederivaten" sollen im Rahmen der Erfindung auch faserverstärkte Schläuche, insbesondere bevorzugt papierfaserverstärkte Schläuche, auf Basis von Cellulosederivaten umfassen.

Dabei soll unter einem faserverstärkten Schlauch, insbesondere einem papierfaserverstärkten Schlauch ein solcher verstanden werden, der entsteht, wenn man einen Schlauch aus Fasermaterial, insbesondere bevorzugt aus Papierfasern, mit Cellulosederivaten imprägniert und auf seiner Oberfläche eine Schicht aus diesen aufbringt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Folien sind beispielsweise geeignet als Verpackungsmaterial.

Nach dem Verfahren hergestellte Fäden können zur Herstellung textiler Gebilde verwendet werden.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers auf Basis von Cellulosederivaten, bei dem man Viscoselösung durch eine formgebende Düse in eine Fällflüssigkeit einpreßt, den dabei gebildeten Formkörper durch übliche Regenerier- und Waschbäder führt, auf ihn dann eine saure wäßrige Lösung eines sekundären chemischen Weichmachungsmittels wirken läßt, ihn dann durch Einwirkung von Wärme trocknet und nach der Trocknung mit Wasser befeuchtet, dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung mit einer Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 bis 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, enthaltenden Flüssigkeit mischt, das dabei gebildete flüssige Gemisch durch eine formgebende Düse in eine wäßrige



saure Fällflüssigkeit einpreßt, den gebildeten Formkörper durch mehrere Regenerier- und Waschbäder führt, auf ihn dann eine saure wäßrige Lösung eines Weichmachers wirken läßt, ihn anschließend durch Wärmeeinwirkung trocknet und danach mit Wasser befeuchtet.

Es soll unter einer "Viscoselösung" eine Flüssigkeit verstanden werden, die aus in ca. 7%iger Natronlauge gelöstem Cellulosexanthogenat besteht, wobei sie einen  $\eta$ -Wert im Bereich von 25 bis 35 aufweist und etwa 82 bis 83 Gew.-% Wasser, 7 bis 8 Gew.-% Cellulose, 5,5 bis 7 Gew.-% reine NaOH, an Cellulose gebunden, sowie 2,5 Gew.-% Schwefel, gebunden an Cellulose, enthält.

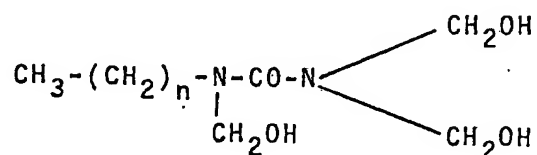
Derartige Viscoselösungen sind bekannt und nicht Gegenstand der Erfindung.

Alkyl-äthylen-harnstoff bewirkt Weichmachung des Formkörpers.

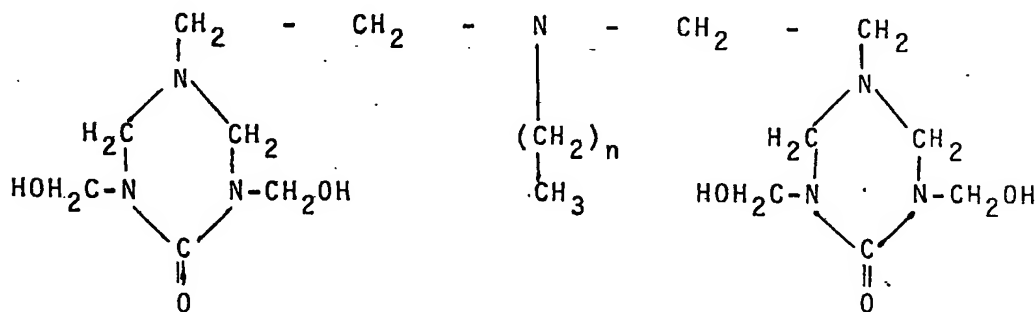
Die weichmachende Wirkung der in das Cellulosegefüge des Formkörpers durch kovalente Bindung fest eingebauten genannten chemischen Verbindung beruht auf ihrer räumlichen Struktur bzw. der Länge ihrer Alkylgruppe. Die kovalente Bindung erfolgt durch chemische Reaktion in alkalischem Milieu unter Aufspaltung des Äthylenrings des Alkyl-äthy-

len-harnstoffs und Anlagerung an eine OH-Gruppe des Cellulosemoleküls.

Gemäß einer Variante der Erfindung wird das Verfahren in der Weise durchgeführt, daß man zur Herstellung des flüssigen Gemisches Viscose mit einer Flüssigkeit mischt, die Alkyl-äthylen-harnstoff und Alkyl-trimethylol-harnstoff der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 9 bis 24, vorzugsweise eine Zahl zwischen 14 und 19, insbesondere die Zahl 17 bedeutet,  
oder Alkyl-äthylen-harnstoff und Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 9 und 24, vorzugsweise im Bereich zwischen 14 und 19, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, enthält.

Zur Herstellung des flüssigen Gemischs wird eine entsprechende Menge Viscoselösung in einer solchen Menge Alkyl-äthylen-harnstoff enthaltender Flüssigkeit, bevorzugt der wäßrigen Dispersion der genannten Substanz, unter Rühren zugemischt, daß das flüssige Gemisch einen Anteil im Bereich zwischen 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt einen Anteil im Bereich zwischen 1 und 5 Gew.-%, Alkyl-äthylen-harnstoff, bezogen auf den Gewichtsanteil an Cellulose im flüssigen Gemisch, enthält.

Das flüssige Gemisch gemäß der Erfindungsvariante wird beispielsweise hergestellt, indem man Viscoselösung mit einer solchen Menge Alkyl-äthylen-harnstoff und Alkyl-trimethylol-harnstoff bzw. Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol enthaltenden Flüssigkeit, bevorzugt einer wäßrigen Dispersion der genannten Substanzen, unter Rühren mischt, daß das flüssige Gemisch einen Anteil im Bereich zwischen 0,5 und 8 Gew.-%, bevorzugt einen Anteil im Bereich zwischen 1 und 5 Gew.-% Alkyl-äthylen-harnstoff sowie einen Anteil im Bereich zwischen 0,5 und 30

Gew.-% Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol bzw. Alkyl-trimethylol-harnstoff, jeweils bezogen auf den Gewichtsanteil Cellulose im flüssigen Gemisch, enthält. Die der Viscose zur Herstellung des flüssigen Gemischs zuzusetzende Flüssigkeit enthält die genannte chemische Verbindung jeweils in einer Menge im Bereich zwischen 10 und 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 20 und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit; sie ist vorteilhaft eine Dispersion, insbesondere bevorzugt eine wäßrige Dispersion.

Die Alkyl-äthylen-harnstoff und Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol bzw. Alkyl-trimethylol-harnstoff enthaltenden Flüssigkeiten werden vorteilhaft durch Abmischen geeignet konzentrierter wäßriger Dispersionen der genannten Substanzen hergestellt.

Es ist auch möglich, daß die genannten chemischen Substanzen in der Flüssigkeit dispergiert oder gelöst in einem flüssigen organischen Mittel, beispielsweise Alkohol, Butanol, Propanol oder Isopropanol, vorliegen. Das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel kann auch aus einer Mischung aus Wasser und dem flüssigen organischen Mittel bestehen.

Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol sowie Alkyl-trimethylol-harnstoff sind infolge ihrer chemischen Bifunktionalität befähigt, mit OH-Gruppen von Cellulosehydratmolekülen unter Vernetzung zu reagieren.

Die Variante der Erfindung, bei deren Durchführung das flüssige Gemisch neben Alkyl-äthylen-harnstoff zusätzlich Alkyl-trimethylol-harnstoff bzw. Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol enthält, hat den Vorteil, daß nach den Verfahrensvarianten hergestellte Endprodukte sowohl Cellulose weichmachende als auch diese vernetzende Substanzen enthalten, wodurch die physikalischen Eigenschaften der Endprodukte verbessert werden.

Zur Herstellung der genannten wäßrigen Dispersionen werden zweckmäßig bekannte Dispergierhilfsmittel, beispielsweise Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfonate oder -sulfate in Mengen im Bereich zwischen 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Dispergierten, verwendet.

Die Dispergierhilfsmittel tragen zur gleichmäßigen Verteilung des Alkyl-äthylen-harnstoffs bzw. des Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylols bzw. Alkyl-trimethylol-harnstoffs im flüssigen Gemisch bei.

Die Erfindung wird beispielhaft am Verfahren zur Herstellung eines Schlauches erläutert. In prinzipiell gleicher Weise erfolgt die Herstellung von Folien bzw. Fäden unter Verwendung entsprechender für diesen Zweck bekannter formgebender Düsen. Das Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß man Viscoselösung mit der Alkyl-äthylen-harnstoff enthaltenden Flüssigkeit unter Rühren mischt, bevorzugt in der Weise, daß man in die vorgelegte Viscose die entsprechende Menge der Alkyl-äthylen-harnstoff enthaltenden Flüssigkeit unter Rühren zugibt. Gemäß einer Verfahrensvariante mischt man der Viscoselösung zur Herstellung des flüssigen Gemischs eine Alkyl-äthylen-harnstoff und Alkyl-trimethylol-harnstoff bzw. Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol enthaltende Flüssigkeit zu. Das dabei gebildete flüssige Gemisch wird sodann durch eine formgebende Düse, zur Herstellung eines Schlauches durch eine Ringschlitzdüse, in eine bekannte wäßrige saure Fällflüssigkeit eingepreßt. Die Fällflüssigkeit ist dem Fachmann unter der Bezeichnung "Müller-Bad" bekannt und besteht aus einer wäßrigen Lösung von  $H_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$ . Bevorzugt enthält die wäßrige Flüssigkeit 10 Gew.-% Schwefelsäure und 14 Gew.-% Natriumsulfat, bezogen auf ihr Gesamtgewicht.

Die Fällflüssigkeit weist einen pH-Wert kleiner als 7 auf, vorzugsweise einen solchen im Bereich von 1 bis 3.

Der in Form eines Schlauches ausgefällte Formkörper wird dann in an sich bekannter Weise durch mehrere bekannte Regenerier- und Waschbäder geführt, die Regenerierbäder bestehen aus wäßrigen Lösungen von Schwefelsäure und Natriumsulfat in bestimmten Mengeverhältnissen, wobei sich die einzelnen hintereinanderfolgenden Bäder jeweils durch unterschiedliche Mengenverhältnisse von Schwefelsäure und Natriumsulfat unterscheiden. Diese Bäder und ihre Zusammensetzung sind nicht Gegenstand der Erfindung.

Anschließend läßt man auf den Schlauch eine wäßrige saure Weichmacherlösung wirken, beispielsweise dadurch, daß man den Schlauch durch eine mit dieser Lösung gefüllte Wanne führt. Weichmachungsmittel sind beispielsweise Glycerin, Glykol oder Polyglykol. Im Rahmen der Beschreibung sollen definitionsgemäß nur solche Cellulose weichmachenden Mittel als "Weichmacher" bezeichnet werden, die nicht durch kovalente Bindung, sondern nur durch zwischenmolekulare Kräfte an die Celluloseketten gebunden sind. Die Weichmacherflüssigkeit hat einen Gehalt an Weichmacher im Bereich zwischen 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise einen solchen von 10

bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Der Schlauch hat nach dieser Behandlung einen Anteil an sekundärem Weichmacher in Form der obengenannten chemischen Verbindungen im Bereich zwischen 18 und 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht desselben.

Die genannten Weichmacher sind in Formkörpern aus Polymerem nicht kovalent, sondern lediglich durch die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte an Polymerenketten bzw. zwischen diesen gebunden.

Danach wird der Schlauch der Einwirkung von Wärme einer Temperatur im Bereich von 90 bis 120°C zum Zwecke der Trocknung ausgesetzt, beispielsweise dadurch, daß man ihn durch einen mit Warmluft betriebenen Trockenkanal führt. Die Trockentemperatur ist nicht kritisch, solange sie nicht so hoch gewählt wird, daß die Wärmeeinwirkung zur thermischen Destruktion der den Formkörper bildenden chemischen Substanzen führt; der Formkörper kann auch bei niedrigeren Temperaturen als 90°C getrocknet werden, allerdings muß man dann längere Trockenzeiten in Kauf nehmen.

Nach Verlassen des Trockners wird der Schlauch in Kontakt mit Wasser gebracht, beispielsweise dadurch, daß man ihn damit besprüht. Dabei wird die Einwirkungszeit des Wassers



auf den Formkörper und die einwirkende Menge desselben in der Weise bemessen, daß der Schlauch nach der Wasserbehandlung ca. 7 bis 22 Gew.-%, bevorzugt ca. 16 Gew.-% Wasser, bezogen auf sein Gesamtgewicht, aufweist. Der Schlauch weist nach der Herstellung einen Gehalt an Weichmacher im Bereich zwischen 18 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Schlauches, auf. Er enthält ca. 0,8 bis 8 Gew.-% kovalent gebundenes weichmachendes Mittel.

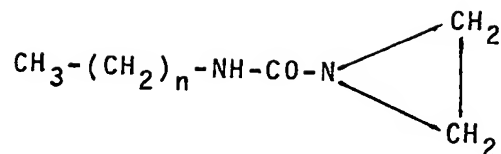
Der Schlauch ist insbesondere zur Verwendung als künstliche Wursthülle geeignet; er ist sehr geschmeidig und läßt sich deshalb bei seiner bestimmungsgemäßen Weiterverarbeitung, d.h. beim Füllen des Schlauches mit Wurstmasse, beim Abbinden und Bedrucken der damit hergestellten Würste, gut handhaben.

In sehr ähnlicher Weise wird ein faserverstärkter Schlauch auf Basis von Cellulosederivaten, der insbesondere zur Verwendung als synthetische Wursthülle dient, hergestellt, indem man beispielsweise einen Schlauch aus Cellulosefasern in an sich bekannter Weise und mittels für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen mit dem vorbeschriebenen flüssigen Gemisch imprägniert und beschichtet, den Schlauch dann in beschriebener Weise dem wäßrigen Fällbad zuführt, ihn danach der Wirkung der Weichmacherflüssigkeit aussetzt, ihn trocknet und anschließend mit Wasser besprüht.

Die Imprägnierung und Beschichtung des Schlauches erfolgt dabei mittels einer für diesen Zweck bekannten Ringschlitzdüse, durch deren Ringspalt man den Faserschlauch hindurchführt. Dabei wird gleichzeitig aus entsprechend angeordneten Schlitzten im Ringspaltkanal das flüssige Gemisch auf die Oberfläche des Faserschlauches zur Einwirkung gebracht, dieser wird dadurch imprägniert und beschichtet.

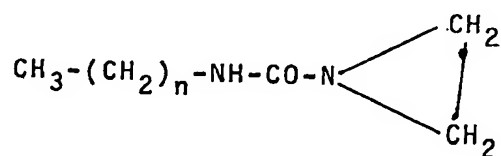
Gemäß der Verfahrensvariante kann die Imprägnierung und Beschichtung des Schlauches auch mit dem flüssigen Gemisch erfolgen, das aus Viscoselösung, Alkyl-äthylen-harnstoff und Alkyl-trimethylol-harnstoff bzw. Alkylamin-bis-dimethylen-triazinon-tetramethylol besteht.

Die Erfindung betrifft auch einen weichmachende Mittel enthaltenden Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten, insbesondere einen Schlauch zur Verwendung als künstliche Wursthülle, wobei der Formkörper dadurch charakterisiert ist, daß er aus Cellulosehydrat und Umsetzungsprodukten, die entstehen, wenn man Cellulosemoleküle mit reaktionsbereiten OH-Gruppen mit Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 bis 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 bis 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, chemisch umgesetzt, besteht und Weichmacher enthält.

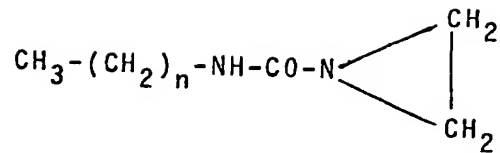
Die Erfindung betrifft auch einen weichmachende Mittel enthaltenden Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten, insbesondere einen Schlauch zur Verwendung als künstliche Wursthülle, wobei der Formkörper dadurch charakterisiert ist, daß er aus Cellulosehydrat und Umsetzungsprodukten, die entstehen, wenn man Cellulosemoleküle mit reaktionsbereiten OH-Gruppen mit Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



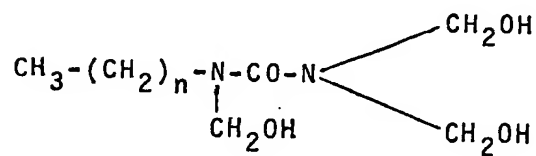
in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 bis 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 bis 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet,

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{N} & - & \text{N} \\ / \quad \backslash & & / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{CH}_2 \\ | & & | \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{N} & & \text{N}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \backslash & & / \\ \text{C} & & \text{C} \\ || & & || \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$$

Die Erfindung betrifft auch einen weichmachende Mittel enthaltenden Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten, insbesondere einen Schlauch zur Verwendung als künstliche Wursthülle, wobei der Formkörper dadurch charakterisiert ist, daß er aus Cellulosehydrat und Umsetzungsprodukten, die entstehen, wenn man Cellulosemoleküle mit reaktionsbereiten OH-Gruppen mit Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 bis 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 bis 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet,  
sowie Alkyl-trimethylol-harnstoff der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 9 bis 24, vorzugsweise eine Zahl zwischen 14 und 19, insbesondere die Zahl 17 bedeutet,  
chemisch umgesetzt, besteht und Weichmacher enthält.

Die Weichmachung des Formkörpers auf Cellulosebasis durch Alkyl-äthylen-harnstoff bzw. Alkyl-äthylen-harnstoff und Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol bzw. Alkyl-trimethylol-harnstoff, bei der die genannte Verbindung bzw. die genannten Verbindungen durch chemische Reaktion fest an die den Formkörper bildenden Cellulosemoleküle ge-

bunden ist bzw. sind, soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung als "innere Weichmachung" des Formkörpers bezeichnet werden; Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol, Alkyl-trimethylol-harnstoff sowie Alkyl-äthylen-harnstoff sollen dementsprechend als "innere Weichmacher" gelten.

Unter Cellulosederivaten sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindungsbeschreibung Cellulosehydrat sowie Verbindungen verstanden werden, die durch chemischen Umsatz der reaktionsfähigen Gruppen von Alkyl-äthylen-harnstoff bzw. Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol bzw. Alkyl-trimethylol-harnstoff mit reaktionsbereiten OH-Gruppen von Cellulosemolekülen entstehen.

Die Erfindung soll an Hand von Beispielen erläutert werden:

#### Beispiel 1

1 kg Viscose, die einen Cellulosegehalt von 7,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, einen Alkaligehalt von 5,78, einen  $\zeta$ -Wert von 29,4, eine NaCl-Reife von 2,5 und eine Viscosität von 137 Kugelfallsekunden bei 25°C aufweist, wird mit 18,0 g (6%, gerechnet auf den Celluloseanteil) einer 23 Gew.-%igen wäßrigen Emulsion von Stearyl-äthylen-harnstoff unter Rühren gemischt. Die gewichtsprozentuale Angabe bezieht sich auf den Anteil des Dispergierten am Gesamtgewicht der Dispersion.

Das flüssige Gemisch wird dann durch eine Ringspaltdüse mit einem Außendurchmesser von 18 mm unter Bildung eines schlauchförmigen Körpers in eine Fällflüssigkeit eingepreßt, die aus einer wäßrigen Lösung besteht, welche 10 Gew.-%  $H_2SO_4$  und 14 Gew.-%  $Na_2SO_4$ , jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthält.

Der Schlauch wird anschließend daran hintereinander durch mehrere in ihrer Zusammensetzung bekannte und in der Beschreibung erläuterte Regenerierbäder sowie durch Waschflüssigkeit, beispielsweise Wasser, geführt.

Anschließend daran wird der Schlauch durch eine Wanne geführt, die wäßrige 11 Gew.-%ige Glycerinlösung enthält, die durch Zugabe einer entsprechenden Menge Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt ist.

Die Einwirkungsdauer der sekundären Weichmacher enthaltenden wäßrigen Lösung auf den Schlauch wird so bemessen, daß das Verfahrensendprodukt einen Anteil von ca. 22 Gew.-% Glycerin, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlauches, enthält.

An die Behandlung des Schlauches mit Weichmacherlösung schließt sich ein Trockenvorgang an. Dazu wird der Schlauch

in aufgeblasenem Zustand durch einen 50 m langen Trockenkanal mit einer Geschwindigkeit von ca. 20 m pro Minute geführt, wobei der Trockenkanal im Bereich seines Eingangsteils eine Temperatur von ca. 90°C und im Bereich seines Ausgangsteils eine Temperatur von ca. 120°C aufweist.

Nachdem der Schlauch den Trockner verlassen hat, wird er mit Wasser besprüht. Die Sprühdauer bzw. Sprühintensität wird dabei in der Weise bemessen, daß der Schlauch nach der Behandlung einen Wassergehalt von ca. 16%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlauches aufweist.

Der verfahrensgemäß hergestellte Schlauch ist sehr geschmeidig, seine Oberfläche ist wasserabweisend (Benetzungswinkel 90°).

Der Schlauch eignet sich insbesondere zur Verwendung als künstliche Wursthülle, er läßt sich bei bestimmungsgemäßer Verwendung gut unter Fältelung zu einer sogenannten Raupe aufstocken, die dann bei Bedarf zur Herstellung von Würsten mit Wurstmasse gefüllt wird. Der erfindungsgemäß hergestellte Schlauch hat als künstliche Wursthülle den Vorzug, daß diese sich ohne Schwierigkeit von der Wurstmasse abschälen läßt.



Der Schlauch enthält ca. 3,6 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlauches) chemisch in den Schlauch eingebauten Stearyl-äthylen-harnstoff als inneren Weichmacher sowie ca. 22 Gew.-% Glycerin als sekundären Weichmacher.

#### Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch mit der Abwandlung, daß man 1 kg Viscose mit den in Beispiel 1 angegebenen Kennwerten mit 18,0 g (6 Gew.-%, bezogen auf Cellulose) einer 23 Gew.-%igen wäßrigen Emulsion von Stearyl-äthylen-harnstoff und 29,2 g (10 Gew.-%, bezogen auf Cellulose) einer 24 Gew.-%iger wäßrigen Stearylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol-Dispersion mischt und die flüssige Mischung wie in Beispiel 1 weiterverwendet bzw. den gebildeten Schlauch wie dort angegeben weiterbehandelt.

#### Beispiel 3

Ein gemäß den Angaben in Beispiel 1 hergestelltes flüssiges Gemisch wird zur Imprägnierung und Beschichtung eines Schlauches aus Papierfasern verwendet. Hierzu wird mit einer an sich bekannten Beschichtungsdüse mit Ringschlitz (Innendurchmesser der Düse 60 mm), durch die der Papierfaser-schlauch fortlaufend hindurchgeführt wird, gleichzeitig

auf seine Außen- und/oder Innenseite das flüssige Gemisch zur Einwirkung gebracht. Durch diese Maßnahme entsteht ein mit dem flüssigen Gemisch imprägnierter Papierfaser-schlauch, der auf seiner Oberfläche eine Schicht, bestehend aus dem flüssigen Gemisch, aufweist.

Dieser Schlauch wird nachfolgend in derselben Weise weiter-behandelt wie das gemäß Beispiel 1 aus der Ringschlitzdüse austretende flüssige Gemisch.

Der nach den Angaben des Beispiels 1 hergestellte Schlauch enthält einen Anteil von 16 Gew.-% Wasser sowie 22 Gew.-% Glycerin, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlauches, und 5,6 Gew.-% Stearylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol als inneren Weichmacher.

Die nachfolgende Tabelle gibt Kenndaten für einen nach Beispiel 3 hergestellten Schlauch an, zum Vergleich dazu sind Kennwerte für einen Schlauch angeführt, der nach einem bekannten Verfahren hergestellt ist, d.h. nach den Angaben dieses Beispiels mit der Abänderung, daß aus der Ringschlitzdüse nur Viscoselösung in die Fällflüssigkeit gesponnen wird.

Eigenschaften		Vergleichsschlauch	Nach Beispiel 3 hergestellter Schlauch
Platzdruck	m WS	5,3	7,5
Platzdehnung	%	39,5	60
Reißlänge, längs	m	4075	5300
Reißlänge, quer	m	3100	3500
Reißdehnung, längs	%	55	62
Reißdehnung, quer	%	100	115
Wechselbiege- zahl		5800	11000
m <sup>2</sup> -Gewicht	g	43,5	43,5
Quellwert, sofort	%	157	132
Quellwert, nach 3 Wochen	%	149	128

#### Beispiel 4

Ein gemäß den Angaben in Beispiel 2 hergestelltes flüssiges Gemisch wird zur Imprägnierung und Beschichtung eines Schlauches aus Papierfasern verwendet. Hierzu wird mit einer an sich bekannten Beschichtungsdüse mit Ringschlitz (Innendurchmesser der Düse 60 mm), durch die der Papier-

faserschlauch fortlaufend hindurchgeführt wird, gleichzeitig auf seine Außen- und/oder Innenseite das flüssige Gemisch zur Einwirkung gebracht. Durch diese Maßnahme entsteht ein mit dem flüssigen Gemisch imprägnierter Papierschlauch, der auf seiner Oberfläche eine Schicht, bestehend aus dem flüssigen Gemisch, aufweist.

Dieser Schlauch wird nachfolgend in derselben Weise weiterbehandelt wie das gemäß Beispiel 1 aus der Ringschlitzdüse austretende flüssige Gemisch.

#### Beispiel 5

Wie Beispiel 1, jedoch mit der Abwandlung, daß man 1 kg Viscose mit den in Beispiel 1 angegebenen Kennwerten mit 18,0 g (6 Gew.-%, bezogen auf Cellulose) einer 23 Gew.-%igen wäßrigen Emulsion von Stearyl-äthylen-harnstoff und 29,2 g (10 Gew.-%, bezogen auf Cellulose) einer 24 Gew.-%igen wäßrigen Stearyl-trimethylol-harnstoff-Dispersion mischt und die flüssige Mischung wie in Beispiel 1 weiterverwendet bzw. den gebildeten Schlauch wie dort angegeben weiterbehandelt.

#### Beispiel 6

Ein gemäß den Angaben in Beispiel 5 hergestelltes flüssi-

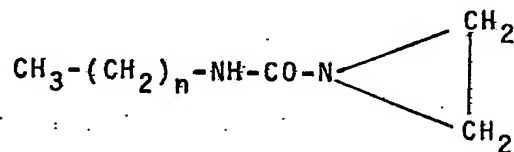
ges Gemisch wird zur Imprägnierung und Beschichtung eines Schlauches aus Papierfasern verwendet. Hierzu wird mit einer an sich bekannten Beschichtungsdüse mit Ringschlitz (Innendurchmesser der Düse 60 mm), durch die der Papierfaserschlauch fortlaufend hindurchgeführt wird, gleichzeitig auf seine Außen- und/oder Innenseite das flüssige Gemisch zur Einwirkung gebracht. Durch diese Maßnahme entsteht ein mit dem flüssigen Gemisch imprägnierter Papierfaserschlauch, der auf seiner Oberfläche eine Schicht, bestehend aus dem flüssigen Gemisch, aufweist.

Dieser Schlauch wird nachfolgend in derselben Weise weiterbehandelt wie das gemäß Beispiel 1 aus der Ringschlitzdüse austretende flüssige Gemisch.

Die nach den Beispielen hergestellten Schläuche eignen sich zur Verwendung als künstliche Wursthüllen.

Patentansprüche

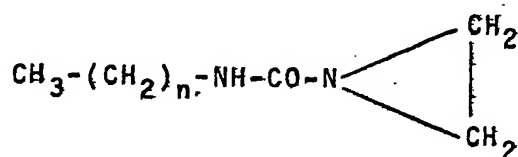
1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers auf Basis von Cellulosederivaten, bei dem man Viscoselösung durch eine formgebende Düse in eine Fällflüssigkeit einpreßt, den dabei gebildeten Formkörper durch übliche Regenerier- und Waschbäder führt, auf ihn dann eine saure wäßrige Lösung eines sekundären chemischen Weichmachungsmittels wirken läßt, ihn dann durch Einwirkung von Wärme trocknet und nach der Trocknung mit Wasser befeuchtet, dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung mit einer Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



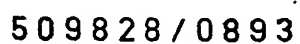
in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, enthaltenden Flüssigkeit mischt, das dabei gebildete flüssige Gemisch durch eine formgebende Düse in eine wäßrige saure Fällflüssigkeit einpreßt, den gebildeten Formkörper durch mehrere Regenerier- und Waschbäder

führt, auf ihn dann eine saure wäßrige Lösung eines Weichmachers wirken läßt, ihn anschließend durch Wärme-  
einwirkung trocknet und danach mit Wasser befeuchtet.

2. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers auf Basis von Cellulosederivaten, bei dem man Viscoselösung durch eine formgebende Düse in eine Fällflüssigkeit einpreßt, den dabei gebildeten Formkörper durch übliche Regenerier- und Waschbäder führt, auf ihn dann eine wäßrige saure Lösung eines chemischen Weichmachers wirken läßt, ihn dann durch Einwirkung von Wärme trocknet und nach der Trocknung mit Wasser befeuchtet, dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung mit einer Alkyl-äthylenharnstoff der allgemeinen Formel

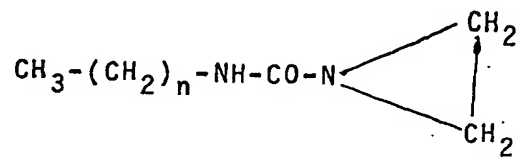


in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet,  
und Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol  
der allgemeinen Formel

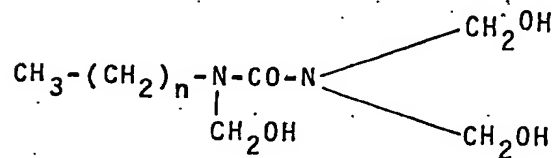




Einwirkung von Wärme trocknet und nach der Trocknung mit Wasser befeuchtet, dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung mit einer Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, und Alkyl-trimethylol-harnstoff der allgemeinen Formel

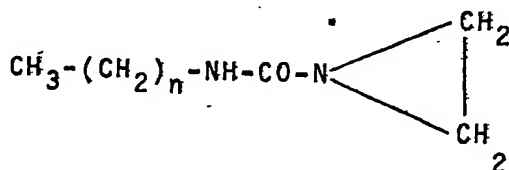


in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 9 und 24, vorzugsweise eine Zahl zwischen 14 und 19, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, enthaltenden Flüssigkeit mischt, das dabei gebildete flüssige Gemisch durch eine formgebende Düse in eine wäßrige saure Fällflüssigkeit einpreßt, den gebildeten

- Formkörper durch mehrere Regenerier- und Waschbäder führt, auf ihn dann eine saure wäßrige Lösung eines Weichmachers wirken läßt, ihn anschließend durch Wärme- einwirkung trocknet und danach mit Wasser befeuchtet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung mit einer Stearyl-äthylen-harnstoff enthaltenden Flüssigkeit mischt und das flüssige Gemisch wie in Anspruch 1 angegeben weiterverwendet.
  5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung mit einer Stearyl-äthylen-harnstoff und Stearylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol enthaltenden Flüssigkeit mischt und das flüssige Gemisch wie in Anspruch 1 angegeben weiterbehandelt.
  6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Viscoselösung mit einer Stearyl-äthylen-harnstoff und Stearyl-trimethylol-harnstoff enthaltenden Flüssigkeit mischt und das flüssige Gemisch wie in Anspruch 1 angegeben weiterbehandelt.
  7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Weichmacher enthaltende wäßrige Lösung

10 bis 25 Gew.-% Glycerin, Glykol oder Polyglykol, bezogen auf das Gesamtgewicht der Weichmacherflüssigkeit, enthält.

8. Weichmachungsmittel enthaltender Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel

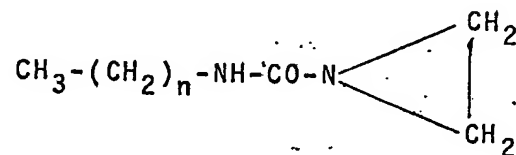


in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere bevorzugt die Zahl 17 bedeutet, chemisch miteinander reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

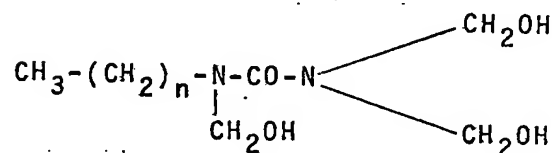
9. Formkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende

Cellulosederivate mit Stearyl-äthylen-harnstoff chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

10. Weichmachungsmittel enthaltender Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Alkyl-äthylen-harnstoff, der allgemeinen Formel



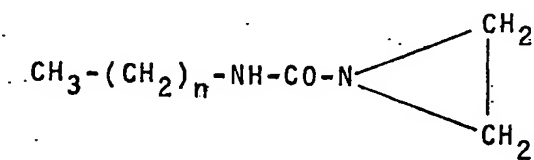
in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, und Alkyl-trimethylol-harnstoff der allgemeinen Formel



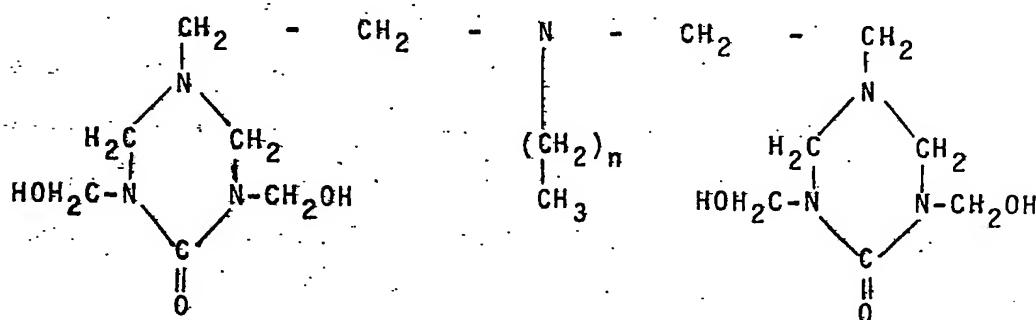
in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 9 und 24, vorzugsweise eine Zahl zwischen 14 und 19, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

11. Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Stearyl-äthylen-harnstoff und Stearyl-trimethylol-harnstoff chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

12. Weichmachungsmittel enthaltender Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, und Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol der allgemeinen Formel

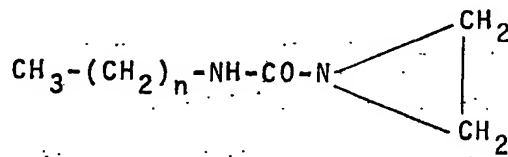


in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 9 und 24, vorzugsweise eine Zahl zwischen 14 und 19, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

13. Formkörper nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Stearyl-äthylen-harnstoff und Stearylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

14. Formkörper nach Anspruch 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher im Formkörper Glycerin, Glykol oder Polyglykol ist.
15. Verfahren zur Herstellung eines Schlauches auf Basis von Cellulosederivaten, insbesondere zur Verwendung als synthetische Wursthülle, bei dem man einen Faserschlauch mit einem Cellulosederivat imprägniert und beschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß man ihn mit einem flüssigen Gemisch nach Anspruch 1 bis 6 imprägniert und beschichtet, den imprägnierten und beschichteten Faserschlauch wie in Anspruch 1 angegeben mit Fällflüssigkeit, Regenerierflüssigkeit sowie Weichmacherflüssigkeit behandelt, durch Wärmeeinwirkung trocknet und dann befeuchtet.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher der Weichmacherflüssigkeit Glycerin, Glykol oder Polyglykol ist.
17. Weichmacherhaltige schlauchförmige Hülle auf Basis von Cellulosederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Schlauch aus Cellulosefasern besteht, der eine Im-

prägnierung und Beschichtung aufweist, die aus Cellulosehydrat und Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



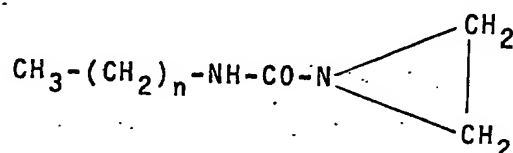
in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

18. Formkörper nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Stearyl-äthylen-harnstoff chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

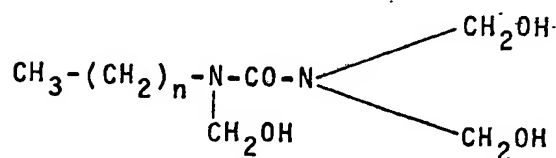
19. Weichmacherhaltige schlauchförmige Hülle auf Basis von Cellulosederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus



einem Schlauch aus Cellulosefasern besteht, der eine Imprägnierung und Beschichtung aufweist, die aus Cellulosehydrat und Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



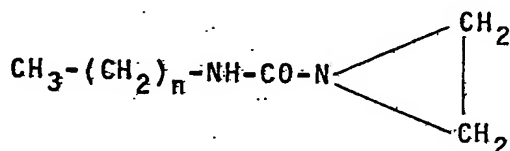
in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, und Alkyl-trimethylol-harnstoff der allgemeinen Formel



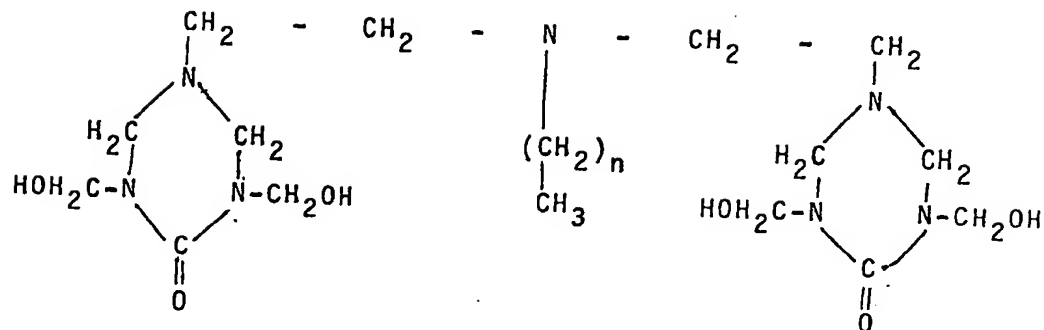
in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 9 und 24, vorzugsweise eine Zahl zwischen 14 und 19, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

20. Formkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Stearyl-äthylen-harnstoff und Stearyl-trimethylol-harnstoff chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

21. Weichmachungsmittel enthaltender Formkörper auf Basis von Cellulosederivaten, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Alkyl-äthylen-harnstoff der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 11 und 19, vorzugsweise eine Zahl zwischen 15 und 18, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, und Alkylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol der allgemeinen Formel



in der n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 9 und 24, vorzugsweise eine Zahl zwischen 14 und 19, insbesondere die Zahl 17 bedeutet, chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.

22. Formkörper nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Cellulosehydrat und chemischen Verbindungen, die entstehen, wenn reaktionsbereite OH-Gruppen aufweisende Cellulosederivate mit Stearyl-äthylen-harnstoff und Stearylamin-bisdimethylen-triazinon-tetramethylol chemisch reagieren, besteht und Weichmacher enthält.
23. Formkörper nach Anspruch 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher Glycerin, Glykol oder Polyglykol ist.

24. Verwendung eines Schlauches nach einem der Ansprüche  
8 bis 14 und 17 bis 23 als künstliche Wursthülle.

25. Schlauch nach Anspruch 8 bis 14 und 17 bis 23 zur Ver-  
wendung als künstliche Wursthülle.

AB